

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000133279  
PUBLICATION DATE : 12-05-00

APPLICATION DATE : 26-10-98  
APPLICATION NUMBER : 10304150

APPLICANT : AISIN SEIKI CO LTD;

INVENTOR : SEKO HIDEO;

INT.CL. : H01M 4/86 H01M 4/88 H01M 8/10

TITLE : MANUFACTURE OF ELECTRODE FOR FUEL CELL AND FUEL CELL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode with high cell output and high durability by carrying a catalyst on one surface of an electrode substrate sheet prepared by impregnating carbon particles into a tetrafluoroethylene sheet having air permeability.

SOLUTION: Because a polytetrafluoroethylene sheet with high water repellency is used, sufficient water treatment can be applied to an electrode, and an electrode for a fuel cell with high cell output and high durability can be manufactured. Since pores necessary for gas permeability can be ensured between tetrafluoroethylene fibers, cell output can be increased. Appropriate cracks are produced in carbon particles in a gap between tetrafluoroethylene lattices, pores necessary for gas permeability are ensured, and cell output can be increased. An electrode for a fuel cell and a fuel cell with high output and high durability can be manufactured. Preferably, an electrode unit having structure interposing an electrolyte between the electrodes and a conductive separator are stacked to manufacture a fuel cell.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-133279

(P2000-133279A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H 0 1 M 4/86  
4/88  
8/10

H 0 1 M 4/86  
4/88  
8/10

M 5 H 0 1 8  
Z 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-304150

(22) 出願日

平成10年10月26日 (1998.10.26)

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72) 発明者 瀬古 日出男

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会  
社イムラ材料開発研究所内

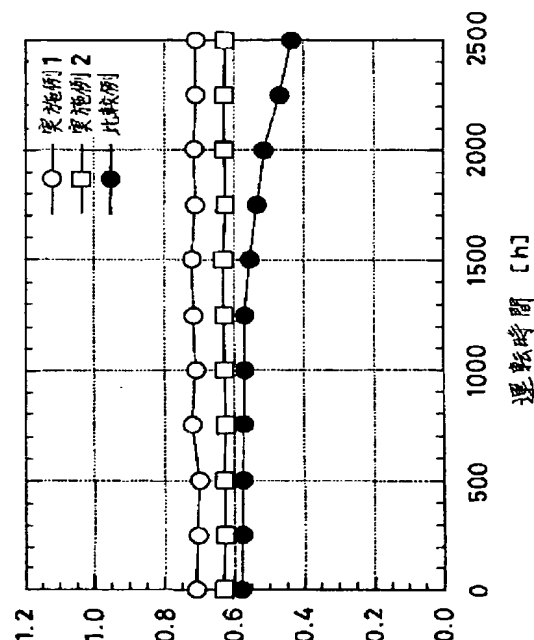
Fターム(参考) 5H018 AA02 BB06 CC06 DD05 DD08  
EE05 EE19  
5H026 AA02 BB00 BB03 CC03 CX04  
EE05 EE19

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極の製造方法及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池の電池出力を高くし、耐久性を向上させる。

【解決手段】 通気性を有するテトラフルオロエチレン製のシートにカーボン粒子を含浸させた電極基材シート  
の一方の面に触媒を担持したことを特徴とする燃料電池  
用電極1、2の製造方法及び該燃料電池用電極で電解質  
3を挟持した構造の電極ユニット10と導電性を有する  
セパレータ4a、4bを積層したことを特徴とする燃料  
電池20。



【A】 5/21/7

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 通気性を有するテトラフルオロエチレン製のシートにカーボン粒子を含浸させた電極基材シートの一方向の面に触媒を担持したことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記シートがテトラフルオロエチレンの繊維をシート状に成形したものであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項3】 前記シートが格子状のテトラフルオロエチレンシートであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の燃料電池用電極で電解質を挟持した構造の電極ユニットと導電性を有するセパレータを積層したことを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池用電極の製造方法及び燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】大気汚染をできる限り減らすために自動車の排ガス対策が重要になっており、その対策の一つとして電気自動車を使用されているが、充電設備や走行距離などの問題で普及に至っていない。燃料電池を使用した自動車が最も将来性のあるクリーンな自動車であると見られている。前記燃料電池の中でも固体高分子電解質型燃料電池が低温で作動するため自動車用として最も有望である。

【0003】燃料電池は、一般的に多数のセルが積層されており、該セルは、二つの電極（燃料極と酸化剤ガス極）で電解質を挟持した構造をしている。

【0004】前記燃料極では水素ガスが触媒に接触することにより下記の反応が生ずる。



$\text{H}^+$  は、電解質中を移動し酸化剤ガス極触媒に達し酸化剤ガス中の酸素と反応して水となる。

【0006】 $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   
上記の反応により水素と酸素を使用して電気分解の逆反応で発電し、水以外の排出物がなくクリーンな発電装置として注目されている。

【0007】上記のように、燃料電池の反応で水が発生するので、この水の処理が燃料電池の性能及び耐久性に大きな影響を与える。固体高分子電解質型燃料電池の場合は、電解質の性能を発揮するため燃料ガス及び酸化剤ガス中に水蒸気を含ませて供給しており、電極における水の処理は特に重要である。

【0008】従来技術として特開平7-130374号公報には、気孔率80%の市販のカーボンペーパーにテトラフルオロエチレン粒子分散液を含浸・焼結して撥水処理した電極基材シートに触媒を担持して製造した燃料電池用電極を用いた燃料電池が開示されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術に用いられている市販のカーボンペーパーは、撥水処理しても撥水性が十分でないで、水の処理が十分でなく、長時間運転すると水の一部がガスの通気を阻害して電池出力が低下する問題点があった。

【0010】撥水性を上げるために含浸・焼結するテトラフルオロエチレンの量を増やすと初期の電池出力が低下する問題点がある。

【0011】本発明者は、通気性のあるテトラフルオロエチレンのシートを用いることができれば撥水性が十分確保できるので上記の問題点が解決できるのではないかと着眼した。しかし、テトラフルオロエチレンのシートに導電性を付与し触媒を担持して燃料電池に使える電極とすることは容易でない。鋭意研究を続けた結果、テトラフルオロエチレンのシートに導電性を付与し触媒を担持することに成功し本発明に至った。

【0012】本発明は上記課題を解決したもので、電池出力が高く、耐久性に優れた燃料電池用電極の製造方法及び燃料電池を提供する。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項1において講じた技術的手段（以下、第1の技術的手段と称する。）は、通気性を有するテトラフルオロエチレン製のシートにカーボン粒子を含浸させた電極基材シートの一方向の面に触媒を担持したことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法である。

【0014】上記第1の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0015】即ち、撥水性に優れたテトラフルオロエチレン製のシートを使用しているので、電極で十分な水処理ができ、電池出力が高く、耐久性に優れた燃料電池用電極ができる効果を有する。

【0016】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項2において講じた技術的手段（以下、第2の技術的手段と称する。）は、前記シートがテトラフルオロエチレンの繊維をシート状に成形したものであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極の製造方法である。

【0017】上記第2の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0018】即ち、テトラフルオロエチレンの繊維間にガスの通気に必要な気孔が確保できるので、電池出力を高くすることができる。

【0019】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項3において講じた技術的手段（以下、第3の技術的手段と称する。）は、前記シートが格子状のテトラフルオロエチレンシートであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極の製造方法である。

【0020】上記第3の技術的手段による効果は、以下

のようである。

【0021】即ち、テトラフルオロエチレンの格子間の隙間に入ったカーボン粒子に適度な亀裂が生じて、ガスの通気に必要な気孔が確保できるので、電池出力を高くすることができる。

【0022】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項4において講じた技術的手段（以下、第4の技術的手段と称する。）は、請求項1記載の燃料電池用電極で電解質を挟持した構造の電極ユニットと導電性を有するセパレータを積層したことを特徴とする燃料電池である。

【0023】上記第4の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0024】即ち、電池出力が高く、耐久性に優れた燃料電池用電極を用いているので、電池出力が高く、耐久性に優れた燃料電池ができる効果を有する。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について説明する。

【0026】（実施例1）

＜酸化剤ガス極の作製＞本実施例に使用したシートは、テトラフルオロエチレンの繊維をシート状に成形した薄膜シートで、フロンケミカル社製のテフロン繊維シートQ-75を用いた。該テフロン繊維シートの繊維系は25 $\mu$ m、厚さは70 $\mu$ mである。前記テフロン繊維シートを160mm×160mmに切断して用いた。

【0027】カーボンブラック粒子（キャボット社製、XC-72R）15gに対して成形助剤としてエチレングリコール135cc及びイソプロピルアルコール13.5ccを十分混合してペーストを作製した。該ペーストをスクリーン印刷法で前記テフロン繊維シート中に含浸させた後、真空中80℃で2時間保持して前記成形助剤を蒸発させて除去し電極基材シートを作製した。

【0028】カーボンブラック粒子を含浸させた前記電極基材シートをテトラフルオロエチレン粒子希釈溶液に2分間浸漬後約80℃で水分を蒸発させ、大気中390℃で60分保持してテトラフルオロエチレン粒子をカーボンブラック粒子の表面に固着させた。

【0029】前記テトラフルオロエチレン粒子希釈溶液は、テトラフルオロエチレン粒子分散液（ダイキン工業社製、D-1グレード、テトラフルオロエチレン粒子60wt%含有）をテトラフルオロエチレン粒子濃度が15wt%になるように水で希釈したものである。

【0030】白金担持カーボン（白金含有量40wt%）と水とイオン交換溶液（旭化成社製、アシプレックス溶液SS-1080）及びイソプロピルアルコールを1:1.5:15:1.5の重量比で十分混合して触媒ペーストを作製した。ドクターブレード法によりテトラフルオロエチレン粒子をカーボンブラック粒子の表面に固着させた電極基材シートの一方の面に前記触媒ペース

トを約300 $\mu$ mの厚さで塗布した。

【0031】前記電極基材シートを乾燥してイソプロピルアルコールを除去すると酸化剤ガス極が完成する。前記酸化剤ガス極に担持された白金量は、該酸化剤ガス極の単位面積当たりでは約0.4mg/cm<sup>2</sup>である。

【0032】＜燃料極の作製＞酸化剤ガス極と同じテフロン繊維シートを160mm×160mmに切断して用いた。酸化剤ガス極と同様にカーボンブラック粒子を含浸させた後、成形助剤を蒸発させて除去し電極基材シートを作製した。

【0033】白金/ルテニウム担持カーボン（白金含有量30wt%、ルテニウム含有量15wt%）と水とイオン交換溶液（旭化成社製、アシプレックス溶液SS-1080）及びイソプロピルアルコールを1:1.5:15:1.5の重量比で十分混合して触媒ペーストを作製した。

【0034】ドクターブレード法により前記電極基材シートの一方の面に約300 $\mu$ mの厚さで前記触媒ペーストを塗布した。該電極基材シートを乾燥してイソプロピルアルコールを除去すると燃料極が完成する。前記燃料極に担持された白金量は、該燃料極の単位面積当たりでは約0.3mg/cm<sup>2</sup>である。

【0035】以上のように酸化剤ガス極と燃料極で製造工程を変えて製造する目的は燃料電池内部での水の挙動によるものである。

【0036】即ち、燃料電池で発電し始める初期の状態では水分を両極側から補給する必要があり電極の触媒が水浸しになるのを避けるため両極とも十分安定した排水効果が求められるが、発電が安定すると酸化剤ガス極では電極反応による生成水が生ずるのでより十分な排水効果が必要であり、燃料極では電極反応で生成した水素イオンが水を伴って電解質中を移動するので水を取り込む役割があり触媒近傍のカーボンブラック粒子には親水性が必要であるためである。

【0037】（実施例2）本実施例は使用したシートが実施例1と異なるだけで、他は実施例1と同じ方法で酸化剤ガス極及び燃料極を製造した。

【0038】本実施例に使用したシートは、格子状のテトラフルオロエチレンシートで、フロンケミカル社製のフロログラスシートTHG-075を用いた。該フロログラスシートの厚さは75 $\mu$ mである。

【0039】（比較例）電極基材シートとして市販の厚さ0.23mmのカーボンペーパー（東レ社製、TGP-H-060）を用いた。

【0040】＜酸化剤ガス極の作製＞前記カーボンペーパーを160mm×160mmに切断して電極基材シートを作製する。

【0041】テトラフルオロエチレン粒子分散液（ダイキン工業社製、D-1グレード、テトラフルオロエチレン粒子60wt%含有）をテトラフルオロエチレン粒子

濃度が15wt%になるように水で希釈したテトラフルオロエチレン粒子希釈溶液に前記電極基材シートを2分間浸漬した。前記電極基材シートは多孔質であるので内部に前記テトラフルオロエチレン粒子希釈溶液が浸透し含浸する。

【0042】前記電極基材シートを約80℃で水分を蒸発させた後、大気中390℃で60分保持してテトラフルオロエチレン粒子をカーボン繊維の表面に固着させる。

【0043】白金担持カーボンを実施例と同じ工程で前記電極基材シートの方の面に約300 $\mu$ mの厚さで塗布した。該電極基材シートを乾燥してイソプロピルアルコールを除去して酸化剤ガス極が完成する。前記酸化剤ガス極に担持された白金量は、該酸化剤ガス極の単位面積当たりでは約0.4mg/cm<sup>2</sup>である。

【0044】＜燃料極の作製＞前記カーボンペーパーを160mm×160mmに切断して電極基材シートを作製する。

【0045】テトラフルオロエチレン粒子分散液（ダイキン工業社製、D-1グレード、テトラフルオロエチレン粒子60wt%含有）をテトラフルオロエチレン粒子濃度が15wt%になるように水で希釈したテトラフルオロエチレン粒子希釈溶液に前記電極基材シートを2分間浸漬した。前記電極基材シートは多孔質であるので内部に前記テトラフルオロエチレン粒子希釈溶液が含浸する。

【0046】前記電極基材シートを約80℃で水分を蒸発させた後、大気中390℃で60分保持してテトラフルオロエチレン粒子をカーボン繊維の表面に固着させる。

【0047】白金／ルテニウム担持カーボンを実施例と同じ工程で前記電極基材シートの方の面に約300 $\mu$ mの厚さで塗布した。該電極基材シートを乾燥してイソプロピルアルコールを除去して燃料極が完成する。前記燃料極に担持された白金量は、該燃料極の単位面積当たりでは約0.3mg/cm<sup>2</sup>である。

【0048】（電極評価）図1は、本発明の実施例及び比較例の電極評価に使用した電池単セルの断面図である。

【0049】酸化剤ガス極1と燃料極2で固体高分子電解質膜3を酸化剤ガス極触媒層1a及び燃料極触媒層2aがそれぞれ前記固体高分子電解質膜3に接する面にして挟持しホットプレスして電極ユニット10を作製した。

【0050】前記固体高分子電解質膜3は、以下の方法で作製したものを使用した。エチレンー四フッ化エチレン共重合体を押出し成膜し、厚さ50 $\mu$ mのフィルムを得た。前記フィルムをアセトンで洗浄した後、放射線源としてコバルト60を用いて5KGyのガンマ線を照射した。

【0051】得られたフィルムをガラス反応管に入れた後、スチレンを加え、反応管の内部を充分に窒素で置換した。その後、前記反応管を60℃の恒温槽に19時間浸漬し、前記フィルムと前記スチレンを反応させた。

【0052】前記反応後のフィルムをベンゼンで洗浄した後、乾燥機を用いて乾燥させた。前記乾燥後のフィルムをクロロスルホン酸30重量部と1、1、2、2-テトラクロロエタン70重量部の混合液に室温で30分間浸漬させた後、1、1、2、2-テトラクロロエタンで洗浄した。

【0053】更にイオン交換水で前記フィルムを洗浄し、2Nの水酸化カリウム水溶液に100℃、30分間浸漬させ、その後1Nの硫酸溶液に100℃、30分間浸漬させた後、イオン交換水で充分に洗浄して固体高分子電解質膜を得た。

【0054】前記電極ユニット10をセパレータ4aとセパレータ4bで挟持して電池単セル20を作製した。前記セパレータ4aには、酸化剤ガス供給口5a、酸化剤ガス通流溝7a、酸化剤ガス排出口6aが設けられている。前記セパレータ4bには、水素供給口5b、水素通流溝7b、水素排出口6bが設けられている。

【0055】前記酸化剤ガス供給口5aより前記酸化剤ガス通流溝7aを介して前記酸化剤ガス極1に2.5atmの酸化剤ガスである空気を、前記水素供給口5bより前記水素通流溝7bを介して前記燃料極2に2.5atmの水素を供給した。

【0056】水分の加湿はバブリング法により前記空気及び前記水素ともに水蒸気を供給して行った。前記セパレータ4aと前記セパレータ4bの電気端子から発電した電気を取り出し、外部の可変抵抗8で抵抗を変えて電流密度とセル電圧を測定して電池性能を評価した。

【0057】耐久性能は、電池性能を評価した方法と同じ装置を用いて、外部の可変抵抗8で抵抗を変えて電流密度を0.6A/cm<sup>2</sup>に一定にして長時間運転し、運転時間に対するセル電圧の変化を測定して評価した。

（電極評価結果）図2は実施例1、2及び比較例の電池性能の評価結果のグラフ図である。横軸は電流密度、縦軸はセル電圧である。実施例1、2は、比較例よりセル電圧が高い。即ち、実施例1、2は、比較例より電池出力が高く、電池性能が優れている。これは、実施例1、2の燃料電池用電極の撥水性が良いため、水が能率良く除去されてガスの通過を比較例よりうまく確保できたためである。

【0058】図3は実施例1、2及び比較例の耐久性能の評価結果のグラフ図である。横軸は運転時間、縦軸はセル電圧である。比較例は、1500時間以上でセル電圧が低下する。これは、長時間の運転により電極の撥水性が弱くなり、電極からの水の除去がうまくできなくなり電池性能が低下したものである。実施例1、2は、時間以上の運転以降もセル電圧が低下することがなかつ

た。テトラフルオロエチレンが安定であるため、その撓水性が低下することがないためである。

【0059】

【発明の効果】以上のように、本発明は、通気性を有するテトラフルオロエチレン製のシートにカーボン粒子を含浸させた電極基材シート的一方の面に触媒を担持したことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法及び該燃料電池用電極で電解質を挟持した構造の電極ユニットと導電性を有するセパレータを積層したことを特徴とする燃料電池であるので、電池出力が高く、耐久性に優れた燃料電池用電極及び燃料電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1、2及び比較例の電極評価に使用した電池単セルの断面図

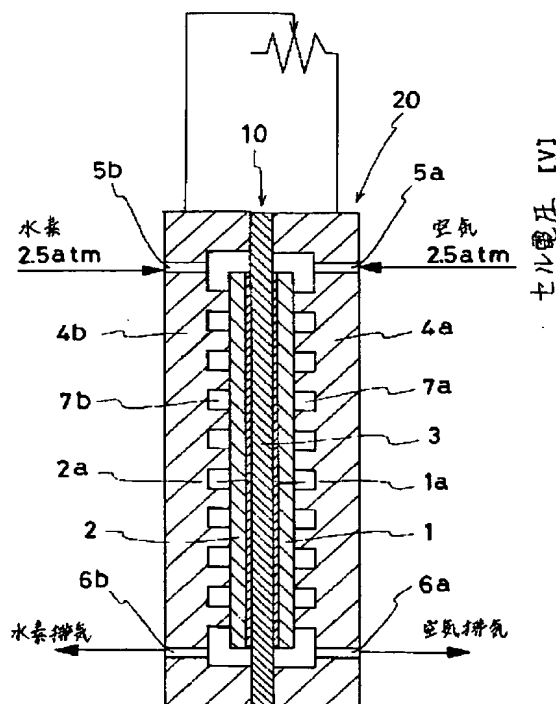
【図2】実施例1、2及び比較例の電池性能の評価結果のグラフ図

【図3】実施例1、2及び比較例の耐久性能の評価結果のグラフ図

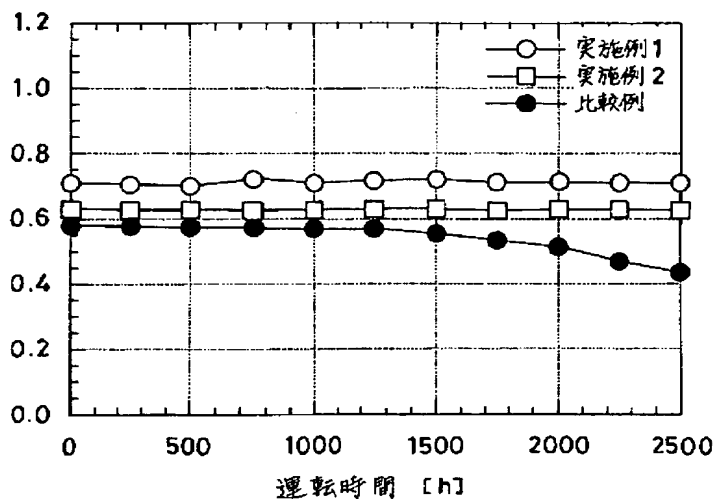
【符号の説明】

- 1…酸化剤ガス極
- 2…燃料極
- 1 a…酸化剤ガス極触媒層
- 2 a…燃料極触媒層
- 3…固体高分子電解質膜
- 4 a、4 b…セパレータ
- 10…電極ユニット
- 20…電池単セル

【図1】



【図3】



【図2】

